

*See English Equivalent US 4,529,789***PRESSURE SENSITIVE OPTICAL WAVEGUIDE DEVICE**

**Patent number:** JP1131505  
**Publication date:** 1989-05-24  
**Inventor:** RORETSUTA ANGERA KUROUPA  
**Applicant:** DOW CORNING  
**Classification:**  
- **international:** C08L83/04; C08L83/00; (IPC1-7): G01L1/24; G02B6/00;  
G02B6/02  
- **european:** C08L83/04  
**Application number:** JP19880237492 19880921  
**Priority number(s):** US19840592481 19840323

**Also published as:**

EP0158459 (A1)  
 JP60217262 (A)  
 EP0158459 (B1)

**Report a data error here****Abstract of JP1131505**

**PURPOSE:** To obtain compressibility, elasticity and toughness by constituting the device of a gel formed by curing curable liquid polyorganosiloxane compsn. obtd. by mixing specific polydimethylsiloxane, benzene-soluble copolymer, organosiloxane, polyorganosiloxane and platinum catalyst. **CONSTITUTION:** 100 pts.wt. polydimethylsiloxane blocked at its terminal by one piece of liquid triorganosiloxane, 5 to 2 parts benzene-soluble copolymer expressed by formula I, the organosiloxane expressed by formula II, the polyorganosiloxane contg. at least three pieces of silicone bonded hydrogen atoms per 1 molecule of the amt. sufficient for supplying 5 to 15mol% silicone bonded hydrogen atoms in the compsn. and the platinum catalyst are mixed. The total number of the silicone bonded hydrogen atoms is made 1.90 to 2.80 times the number of the vinyl radicals in the compsn. by the curable liquid polyorganosiloxane compsn. consisting of the product obtd. at this time. As a result, the easily deformable, elastic and tough elastic gel is obtd.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-131505

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 02 B 6/00  
G 01 L 1/24  
G 02 B 6/02

識別記号

391

庁内整理番号

7036-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)5月24日

A-7036-2H

審査請求 有 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 圧力感応性光学導波管デバイス

⑮ 特 願 昭63-237492

⑯ 出 願 昭60(1985)3月22日

⑰ 特 願 昭60-55729の分割

優先権主張 ②1984年3月23日③米国(US)④592481

⑮ 発明者 ロレッタ アンゲラ アメリカ合衆国 ミシガン州 ミッドランド, ワネタ  
クロウバ 605

⑯ 出願人 ダウ コーニング コ アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)  
一ポレーション

⑰ 代理人 弁理士 浅村 皓 外2名

明細書

1 であり、

1. 発明の名称  
圧力感応性光学導波管デバイス

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  単位は、コ  
ポリマーの2~8重錠%を構成する)から成る、  
5~25部のベンゼン-可溶性コポリマー、

2. 特許請求の範囲

(1) 式

(1) 導波管を通過する光の、少なくとも1光束が、  
該導波管の変形によって、阻止または偏光され、  
該導波管が、本質的に、

(A) 100重錠部の、少なくとも1種の液状ト  
リオルガノシロキシで末端プロックされた、ポリ  
ジメチルシロキサン(但し、該トリオルガノシロ  
キシラジカルは、ジメチルビニルシロキシとメチ  
ルフェニルビニルシロキシから選ばれ、該ポリジ  
メチルシロキサンは、25℃において1.0~5  
00Pa'sの粘度を示す。)

(B) 本質的に、式

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、  
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ と  $\text{SiO}_{4/2}$  の単位(但  
し、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  と  
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  単位の組合せと  
 $\text{SiO}_{4/2}$  単位のモル比が、0.7:1~1.2:



(但し、 $x$ は0~50の整数である)を有し、本組成物のビニルラジカル基当り、少なくとも1.6個のシリコンー結合した水素原子を供給するに充分な量のオルガノシロキサン、

(i) (i)と(b)中に存在するシリコンー結合した水素原子の5~15%を供給するに充分な量の、1分子当り少なくとも3個のシリコンー結合した水素原子を含むポリオルガノシロキサン、及び

(ii) 本組成物の硬化を促進するに充分な量のアラチナ触媒、

を混合して得られる生成物から本質的に成る硬化性液状ポリオルガノシロキサン組成物であつて、かつ、該組成物は、(i)と(b)中のシリコンー結合した水素原子の总数が該組成物中のビニルラジカル数の1.90~2.80倍であり、硬化後に透明であり、下記の物理的特性

- (i) 直径1.6cmの球状基部を用いた14~50gの荷重下で2.2mmの圧縮性、
- (ii) 直径1.2cmの円筒状基部を用いた、少なくとも400gの荷重下で針入抵抗性

を示す、前記硬化性液状ポリオルガノシロキサン組成物を硬化させて得られるゲルから構成されること、を特徴とする圧力感応性光学導波管デバイス。

(2) 該変形が発生する該導波管の、少なくとも1の表面が、密着性の、透明な、可換性の、合成有機ポリマーの膜で被覆されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光学導波管デバイス。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、液状ポリオルガノシロキサン組成物をハイドロシレーション反応によって硬化させて得た、タフで弾性のある生成物を使用した圧力感応性光学導波管デバイスに関するものである。

ビニル-含有ポリオルガノシロキサン、オルガノハイドロジエンシロキサン硬化剤、アラチナ-含有触媒、及び、所望により、フィラーを組合せて調整される液状組成物は、当業界では公知である。これらの液体組成物は、比較的マイルドな条件で硬化可能であり、最初の硬化性組成物中の

反応体のタイプと相対濃度に応じて、弾性に富むか、または、樹脂状の生成物を生成する。この硬化性組成物は、デリケートな電気的、電子的部品のカプセル化、種々の支持体のコーティングを含む種々の用途で、感圧接着剤や射出成形の成形品の形成に、有効である。

ヒュームシリカの如き強化フィラーが用いられ、硬化ポリオルガノシロキサン組成物の抗張力、引裂き強度、モジュラス等の物理的特性を改善している。

フィラー未使用組成物の透明性を残したまま、硬化物品の物理的特性を改善する目的で、強化シリカフィラーの代替に、樹脂状シロキサンコポリマーの使用が、先行技術に教示されている。特に、ネルソンによる米国特許第3284406号(1966年11月8日付)、モディックによる米国特許第3436366号(1969年4月1日付)は、この目的で、 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2VisiO_{1/2}$ と $SiO_{4/2}$ 単位を含む樹脂状コポリマーの使用を開示している。前記の式に

おいて、Rはエチレン性不飽和を含まない1価の炭化水素ラジカルを表わし、V<sub>1</sub>はビニルラジカルを表わしている。

前記のネルソンとモディック特許に開示された硬化材料は、ショア-Aデュロメータースケールで35~80の硬度を示し、これは可成り高めに架橋された材料の指示度数である。モディックは、硬化物品の透明度が必要でない場合の、細分された非強化フィラーの包含を教示している。モディックにより教示された硬化剤は、分子当たり少なくとも2のシリコンー結合した水素原子を含む、液状ポリオルガノハイドロジエンシロキサンであり、一方、前記ネルソン特許に開示された硬化剤は、分子当たり少なくとも3のシリコンー結合した水素原子を含んでいる。硬化性組成物の粘度を10~500Pa'sの範囲に保ち、前記モディック特許に開示された組成物と類似の液状組成物から調整された、硬化ポリオルガノシロキサンの引裂き強度を増強する方法が、ジエラームとスミスによる米国特許第4340709号(1982年7月2

保護コーティング、カプセル化材料、ある種の成形物品としては望ましいが、ジエラームとスミスにより開示された硬化物は、比較的低圧力下で圧縮性が必要な、硬化したゲル型材料の製造には使用できない。硬化ポリオルガノシロキサンエラストマーの引張り特性を改善するために、いずれもシリコンー結合した水素原子を含んでいる、2官能性硬化剤と3または高官能性硬化剤の組合せを用いる概念は、ポールマンターらによる米国特許第3697473号(1972年10月10日付)に教示されている。この文献に例示されたエラストマーは、ショア-Aスケールで測定して、11~38のデュロメーター値を示している。2つのタイプの硬化剤の各々には、有効なシリコンー結合した水素原子が、少なくとも10%存在している。

前述したネルソン、モディック、ジエラーム及びポールマンターの特許に報告された引張り特性と硬度は、この先行技術に例示された硬化物品が、弾性のある光学導波管の如き、ポリオルガノ

0日付)に教示されている。この特許の開示によれば、0.14~2.0モル%のビニルラジカルを含む、液状ポリオルガノシロキサンが、架橋剤と“カツブラー”的組合せで、硬化される。カツブラーは、線状ポリオルガノシロキサンであり、各分子の2端の末端部位に各1個づつ、シリコンー結合した水素原子を含んでいる。架橋剤は、單に末端水素原子をもつ水素化樹脂または線状水素化ポリシロキサンと定義され、各分子の末端部位にだけ水素原子を含んでいる。

ジエラームとスミスは、2官能性カツブラーの濃度を、ビニル含有ポリオルガノシロキサン100重量部につき、4~15重量部の範囲に限定している。さらに、カツブラーは、硬化性組成物中のビニルラジカルのモル濃度の0.67~1.3倍のモル濃度のシリコンー結合した水素原子を供給するものと定義される。ジエラームとスミスにより例示された硬化組成物は、100°Cで1時間硬化後のショア-Aデュロメーターで21~43の硬度を示している。この範囲の硬度は、

シロキサンの応用例に要求される、特異な組合わさつた特性を示していないことを表示している。

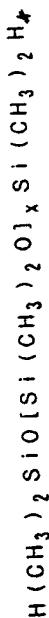
圧力感応性光学導波管は、塊またはシートの形態で、硬化した非細胞状の物品である必要があり、透明であつて、最小の光減衰性を示し、物品の表面に加えられた比較的低圧力、例えば、軽い指圧で変形するものである。

好適なポリオルガノシロキサンは、典型的には、ジユロメーター値が小さく、ショア-Aスケールでは測定できない。さらに、硬化した物品は、変形圧力の解除と殆んど同時に原形に回復するほどの弾力と、導波管全表面の一部分に繰返し圧力を加えたときに、パンクや破裂しないほどのタフさが必要である。変形が発生する導波管を透明なフィルムや膜で被覆する場合は、中間面の密着が強く、2部品間の解離と欠陥の発生を防止できるものでなければならない。ポリオルガノシロキサン組成物に関する先行技術には、弾力ある導波管に望まれる前記した特性の組合せは開示されていない。

本発明の目的は、液状ポリオルガノシロキサン組成物を比較的低温度で硬化して生成した、易変形性の、弾力ある、タフな弾性ゲルを使用した圧力感応性光学導波管デバイスを提供することである。

この液状ポリオルガノシロキサンは、ビニル末端のポリジメチルシロキサン、ジメチルビニルシロキシ、トリメチルシロキシと $\text{SiO}_{4/2}$ 基を含む樹脂状オルガノシロキサンコポリマー、分子当たり少なくとも3個のシリコンー結合した水素原子を含むポリオルガノシロキサン、ジメチルハイドロジエンシロキシ末端基を含む実質的に線状のポリジメチルシロキサンと該組成物の硬化を促進する触媒を混合することにより得られるが、判明した。

本発明で使用する硬化性液状ポリオルガノシロキサン組成物は、線状ポリウレタン中のシリコンー結合した水素原子のモル濃度が、硬化性組成物のビニルラジカルのモル濃度の少なくとも1.6倍であることである。



この組成物は、(A)100重量部の、少なくとも1個の液状トリオルガノシロキシで末端プロツクされた、ポリジメチルシロキサン（但し、該トリオルガノシロキシラジカルは、ジメチルビニルシロキシとエニルメチルビニルシロキシから選ばれ、該ポリジメチルシロキサンは、25℃において1.0～500Pa'sの粘度を示す）、即本質的に、式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位（但し、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位の組合せと $\text{SiO}_{4/2}$ 単位のモル比が、0.7:1～1.2:1（この数を含む）であり、ビニルー含有単位は、該コポリマーの2～8重量%を構成する）から成る、5～25部のベンゼンー可溶性コポリマー、(B)式

（但し、Xは0～50の整数であり、本組成物のビニルラジカル当り、少なくとも1.6のシリコン結合した水素原子を供給するに充分な量である）のオルガノシロキサン、即本組成物中のシリコンー結合した水素原子の5～15モル%を供給するに充分な量の、1分子当たり少なくとも3個のシリコンー結合した水素原子を含むポリオルガノシロキサン、及び、即本組成物の硬化を促進するに充分な量のプラチナ触媒、を混合して得られる生成物から本質的に成る硬化性液状ポリオルガノシロキサン組成物であつて、(C)と即中のシリコンー結合した水素原子の总数が、該組成物中のビニルラジカル数の1.90～2.80倍であることを特徴とする硬化性液状ポリオルガノシロキサン組成物である。この組成物は、硬化後、フィラーの不存在下で透明であつて、直徑1.6cmの球状基部を用いた14～50gの荷重下で2.2mmの圧縮性、及び直徑1.2cmの円筒状基部を用いた、少なくとも400gの荷重下で針入抵抗性を示す。

1. ビニルで末端プロツクされたポリジメチルシ

## ロキサン

トリオルガノシロキシで末端プロツクされたポリジメチルシロキサンは、前述の(Ⅳ)が参照される。本発明の目的的ためには、トリオルガノシロキシ基は、シリコンに結合したビニルラジカルと2個のメチルラジカル、またはシリコンに結合したビニル、フェニル及びメチルラジカルを含んでいる。(Ⅳ)は、ポリジメチルシロキサンと記述してあるが、ポリマー合成時にしばしば生成する、モノメチルシロキサン、他のモノまたはジオルガノシロキサン単位を含む少量の他の単位を、これらの単位が本質的に(Ⅳ)の特性を変えない限りにおいて、含んでもよい。

(Ⅳ)は、1~500 da's の粘度を示すものであれば、如何なるトリオルガノシロキシで末端プロツクされたポリジメチルシロキサンであつてもよい。このタイプのポリマーは、よく知られており、市販されている。本発明で使用する好適な硬化生成物を特徴づける圧縮性、弾性、タフさの最適の組合せを得るために、(Ⅳ)の各種のポリマー種の

0~370000の範囲である。

ポリジメチルシロキサン(Ⅳ)の分子量分布プロットは、唯一の極大値またはPMW値を示す。代つて、(Ⅳ)中の分子量分布は、2またはそれ以上のPMW値を含むものであつてもよく、このPMW値は、分子量が異なり、近接した分子量値をもつ種の濃度を超えた濃度の処で、任意のPMW値の値のいずれかの側に存在するものである。(ii)他のPMW種に比較して、高濃度の処に存在するPMW種の分子量は、前記した68000~135000の範囲であり、(iii)の分散指数は3.8以上である、ことが好ましい。

硬化生成物の圧縮性、弾性、破裂抵抗性の最適組合せを達成するためには、(Ⅳ)は、好ましくは、少なくとも2種の液状トリオルガノシロキシで末端プロツクされた、ポリジメチルシロキサンの混合物であつて、前記シロキサンの1つは、70000~90000の範囲のPMW種を含み、

3.8以上の分散指数を示し、さらに、混合物中の30~70重量%から成るものである。第2の

分子量分布は、米国特許第4162243号(シーエル・リーらによる、1979年7月24日付)に特定された範囲に限定される。これらのポリジメチルシロキサンは、少なくとも1つのポリマー種(i)を含み、このポリマー種(i)は、分子量が高、低で隣接するポリマー種より高濃度である。それ故、ポリマー種(i)は、ピーク分子量(PMW)種と記述してよく、ゲル透過クロマトグラフィで測定して、68000~135000の範囲の分子量をもち、分子量分布プロット上で極大値に一致する。

前記に定義したPMW種を少なくとも1つ含む以外に、(Ⅳ)の好適な具体例は、3.8以上の分散指数(DI)値を示す。DI値は、(Ⅳ)中の全ポリマー種の濃度を考慮に入れており、ポリマーの重均分子量を数平均分子量で割ることにより得られる。

(Ⅳ)の好適な具体例中の最小の分子量のポリマー種の分子量は854~3146の範囲であり、最高の分子量のポリマー種の分子量は、17400

ポリジメチルシロキサンは、20000~40000の範囲のPMW種を含み、約3の分散指数を示す。

(Ⅳ)は、11000~14000の範囲のPMW種を含み、約2の分散指数を示す、第3のトリオルガノシロキシで末端プロツクされたポリジメチルシロキサンを含んでもよい。この種は、(Ⅳ)の重量の5~30%から成る。

トリオルガノシロキシで末端プロツクされたポリジメチルシロキサンを調整するための慣用の組合方法は、本来、(Ⅳ)の好適な具体例に相当する生成物を生成しない。前記により示した如く、これらの具体例は、前記の1つまたは複数のPMW種、分散指数、分子量分布を達成するに必要な割合で、異なる分子量の2つまたはそれ以上のポリジメチルシロキサンを混合することにより得られる。

(Ⅳ)の好適な具体例を調整する他の方法は、リー等による米国特許第3445426号(1969年5月20日付)に記載されており、適切なポリ

ジメチルシロキサンの調整方法が示されている。要約すれば、この方法は、ヘキサオルガノジシラザン、トリオルガノクロルシラン、またはトリオルガノ( N - メチルアセトアミド)シランと反応可能な、単分散したヒドロキシルで末端プロックされたポリジメチルシロキサンを製造する方法である。このような単分散したポリジメチルシロキサンは、混合することにより、(A)を製造することが可能である。2つのPMW種を有する液体の製造方法も、リー等により開示されている。この方法によれば、重合を開始し、一定時間続けた後に、幾つかの成分が添加され、さらに、大と小のPMW種をもつた(A)が生成するまで、重合が続けられる。

好適には、(A)のトリオルガノシロキシ末端プロック基は、ジメチルビニルシロキシ基である。

## 2. オルガノシロキサン樹脂

樹脂状のオルガノシロキサンコポリマーは、本発明で使用する硬化生成物を先行技術材料から区別する、物理特性の独特な組合せに貢献してい

躯体のヒドキロシ含有量は、前記米国特許第2676182号で教示された濃度範囲より高濃度のトリオルガノシロキサンーキヤツビング剤を用いて、希望する水準に減することができる。要約すれば、この方法は、酸性条件下でシリカハイドロソルとヘキサメチルジシロキサンまたはトリメチルクロロシランを反応させることを含む。その結果得られた反応物と、シリコンに結合したビニルと2個のメチルラジカルを有するシラザン、シロキサンまたはシランの必要量とが反応して、(B)が得られる。

本発明で使用する硬化性組成物中の(B)の存在は、必須であつて、硬化したゲルに必要な特性を達成するものである。(B)の重量をベースにして、約5%以下では、要求される弾性ピタフさは通常提供できず、一方、約25重量%以上は、通常の温度、圧力条件下では、容易に処理できない程度にまで、しばしば粘度が増大する。加えて、硬化したゲルの硬度は、指圧では容易に変形しない程度に増大する。

る。これらのコポリマーは、式

$(CH_3)_2(CH_2 - CH)SiO_{1/2}$ 、  
 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 、と  $SiO_{4/2}$  の単位を含んでいる。組合せられた  $(CH_3)_2(CH_2 - CH)SiO_{1/2}$  と  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$  単位と  $SiO_{4/2}$  単位のモル比は、0.7:1~1.2:1(この数を含む)である。ビニル含有単位は、樹脂の2~8重量%から成り、好適には、樹脂はコポリマーの分子当たり少なくとも2個のビニルラジカルを含むものである。好適には、ジメチルビニルシロキシ:トルメチルシロキン:  $SiO_{4/2}$  単位のモル比の範囲は、0.08~0.1:0.6~1.1:1である。

前記の成分(B)に相当する樹脂状コポリマーの前躯体は、米国特許第2676182号(1954年4月20日付、ダウトとティラーによる)記載の方法で調製される。この特許に記載されたコポリマーは、2~23重量%のヒドロキシル基を含み、これは(B)の前躯体にとつて好適な量である8重量%の上限値を、可成り超えたものである。前

## 3. オルガノハイドロジエンシロキサン

木ボリオルガノシロキサン組成物の特徴は、線状のジメチルハイドロジエンシロキシ末端結合したポリジメチルシロキサン(B)中のシリコンー結合した水素原子数と、前述定義した(A)と(B)成分中のビニルラジカル数との比率である。この比率は1.6:1より大で、好適には1.70~2.50:1である。

(B)は、本発明で使用する硬化性組成物中のシリコンー結合した水素原子の総数の少なくとも85%、好適には89~95%を供給する。この数は、ビニルラジカル当り1.90~2.80である。典型的には、(B)は、分子当り、平均して0~約50のジメチルシロキサン単位を含有している。

(B)は、式

で表わされ、 $x$  は 0 ~ 50、好適には  $x$  の平均値は 10 ~ 15 である。

(D) に有用なジメチルハイドロジエン末端結合のポリジメチルシロキサンは公知であり、前述のボルマンターらの米国特許第 3 6 9 7 4 7 3 号開示の化合物を含むが、これらに限定されるものではない。この特許では、2 個の末端結合した水素原子を含むオルガノシロキサンを教示している。

シリコンー結合した水素原子を含む 2 つのタイプのポリオルガノシロキサンの第 2 は、分子当たりシリコンー結合した水素原子を少なくとも 3 個有し、成分財として前述したものと同一と認められる。この成分は、25°C で 10 Pa's までの粘度を示し、メチルシルセスキオキサン、ジメチルシロキサン、トリメチルシロキシ、 $\text{SiO}_{4/2}$  単位のほかに、 $\text{HSiO}_{1.5}$ 、 $\text{CH}_3\text{HSiO}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$  を含んでよい。もしくは、成分財は

$[(-\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n [\text{CH}_3\text{HSiO}]_m$

の如き、環状化合物であつてもよい。環状ポリオ

ルガノシロキサンは、分子当たり 4 ~ 約 8 までのシロキサン単位を含む。

分子当たり 3 またはそれ以上のシリコンー結合の水素原子とシリコン原子当たり 1 以下の水素原子を含むオルガノハイドロジエンシロキサンは、これらのシロキサンを調整する手段として公知である。

好適なシロキサンは、一般式



の線状ポリメチルハイドロジエンシロキサンであり、Rは水素またはメチル基を表わし、 $\alpha$ は3～30であり、 $\beta$ の値は、ポリマーが25℃で10 Pa·sまでの粘度を示す如き値である。最適には、 $\alpha$ は3、 $\beta$ は5、Rはメチル基である。

(A)、(B)、(C)及び(D)として前で定義した成分は、適切な触媒の存在下で反応して、弾性ゲルを生成する。好適な触媒は、シリコンー結合した水素原子とオレフィン2重結合、特にシリコン結合したビニル基、との間の反応で触媒作用することが知られ、(A)に可溶であるプラチナ組成物を含む。特に好適なプラチナー含有触媒は、クロルプラチナ酸と或る種の不飽和オルガノシリコン化合物から調整される錯体であつて、米国特許第3419593号(1968年12月31日付)にウイリングにより、錯体とその調整方法が記述されている。このタイプの好ましい触媒の1つは、クロルプラチナ酸とsym-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの反応生成物である。

プラチナ触媒(B)は、各100万重量部の(A)に対

プラチナ触媒インヒビターの第2のタイプは、リーとマルコラの米国特許第3989667号(1976年11月2日付)に記載され、プラチナ触媒インヒビターとしてのオレフィン性シロキサンとその調整法を示している。

プラチナ触媒インヒビターの好適なタイプは、分子当り3～6のメチルビニルシロキサン単位をもつポリメチルビニルシロキサンである。このタイプのインヒビターは、周囲の温度で硬化反応の開始を遅らせる作用をし、それによつて組成物のボットライフを増すという、前述したインヒビターの種類とは異なる。しかし、一たび硬化反応が始まると、インヒビターを用いない場合と同様の速度で反応が進行する。このタイプのインヒビターは、本組成物にとつて、長期間の貯蔵安定性に役立たない。

プラチナ触媒インヒビターの最高濃度は、高溫度で組成物を硬化させるのに過剰に長い時間インターバルを必要せずに、周囲温度で必要な貯蔵安定性を提供できる濃度である。この量は、広く可

して、少なくとも1重量部のプラチナを供給できる用いられる。充分な触媒を用いることが好ましく、各100万重量部に対し5～50重量部のプラチナを用いる。100部当り50部以上のプラチナでも有効であるが、特に好適な触媒を用いる際は、不需要であり、不経済である。

(A)、(B)、(C)と(D)成分とプラチナ触媒との混合物は、空温で混合と同時に硬化をはじめる。このような場合、組成物を硬化前に貯蔵するならば、適当なインヒビターで室温での触媒活性を遮断させることが望ましい。このインヒビターは、高温度でプラチナを触媒化して(A)、(B)、(C)、(D)時間を効率的に反応させる。

プラチナ触媒インヒビターの好適な1タイプは、ククツエッドらの米国特許第3445420号(1969年5月20日付)に、ある種のアセチレン性インヒビターとその用途が記載されている。アセチレン性インヒビターの好適なものは、アセチレン性アルコール、特に2-メチル-3-ブチニ-2-オールである。

交であり、用いる個々のインヒビター、プラチナー含有触媒の性質と濃度及びオルガノハイドロジエンシロキサン反応体(B)と(D)の性質によって左右される。

インヒビター濃度は、プラチナ1モルに対しインヒビター1モルの低濃度でも、ある場合には、満足な貯蔵安定性と望ましい硬化時間を与えられる。他の例では、プラチナ1モル当り10、50、100、500またはそれ以上のモル数のインヒビター濃度が必要になる場合もある。与えられた組成物中の特定のインヒビターの最大濃度は、一定の実験方法により決めることができる。インヒビットされた組成物は、典型例では、70℃またはそれ以上の温度に加熱して硬化させる。

透明性が不要の場合には、本発明の組成物は、耐候、補強フィラー、充填フィラー、熱安定剤を含む慣用の添加剤を含有してもよい。

本発明で使用する硬化性組成物は、成分の均一なブレンドを保証できるような慣用手段を用いて、容易に調製できる。組成物を直ちに使用する場合

には、種々の成分の添加順序は重要ではないが、成分Ⓐ、ⒷとⒹを組合せ、その後ⒶとⒹを加えることが好適である。この事は、いかなる反応の開始に先がけて、ⒶとⒹの混合物に少量の触媒Ⓓを良く分散させることになる。適宜の2バツクの組成物が、次のように作られる。例えば、Ⓐの一部、Ⓓの一部とⒹの全量を組合せ第1バツクとし、ⒶとⒹの残部とⒹとⒹの全量を第2バツクとして、便利な2バツク組成物が調整され、第1バツクと第2バツクの等量を混合すると本発明で使用する組成物を製造できる。単バツク組成物は、Ⓐ、Ⓓ、Ⓓ、ⒶとⒹ及びプラチナ触媒インヒビターとを組合せて調整できる。これらのインヒビットされた組成物は、硬化させずに周囲条件下で長時間貯蔵でき、そして約70℃以上にした時に硬化し、好適には100℃以上で硬化時間を短縮できる。

希望する最終用途に応じて、本硬化性組成物の粘度は、0.1~100pa'sまで変えられる。注入操作の進行を容易にし、気泡の混入を最小限にするために、0.5~10pa'sの粘度が好適

この好適な硬化弾性ゲルに示される透明性、圧縮性、弾性及びタフさの組合せは、触指-感応性光学導波管スイッチとして、特に有用である。この応用例では、導波管に沿つて伝達される光束の阻止または偏光は、充分な指圧によって導波管の1表面を変形させることで行なわれる。

本硬化ゲルは充分に圧縮性であり、比較的軽い指圧で必要な程度に変形し、光学スイッチとして効果的に機能するし、また、充分にタフであつて、ゲルは繰返し変形によって裂傷や破裂することはない。裂傷や破裂は好ましくなく、導波管を通る光を反射または偏光し、その光の使用に不適切となる。

導波管を触指-感応性光学導波管スイッチとして用いる場合は、導波管を形成する硬化ポリオルガノシロキサンの表面特性または導波管が用いられる環境は、少なくとも導波管の接触表面を合成有機ポリマーで形成される可撓性メンブランで被覆することが好ましい、その様なものである。導波管の変形が起きる領域では、硬化ポリオルガノ

である。

この組成物を用いて調整される好適な硬化生成物で示される圧縮性、弾性、タフさの特異な組合せは、ダイヤフラムを含む種々の最終用途例において、乳房補助における充填材料として、膨張性医用デバイスとしての注入シールとして、及び注射型、カプセル化材料として望ましい。前述の開示は、所望による添加物を用いてないので、本発明で使用する組成物は硬化状態で透明である。

前述した如く、この硬化性組成物を用いて調整した透明な、弾性ゲルは、圧力感応性の光学導波管として特に有用である。この応用ではこの透明な硬化ゲルから形成される導波管を通して導かれる光束は、導波管の変形に応じて阻止、偏光、または波長の変更がなされる。変形は、導波管の断面を横切る電位差を用いるか、または指圧の如き機械的手段により引き起こされる。電位差変化により誘導される弾性導波管の変形に応じた光束の変調は、米国特許第4,128,299号(1978年12月5日付)に開示されている。

シロキサンと被覆メンブランの密着は充分であり、変形圧力を解除したときのメンブランと導波管の分離を回避できることが重要である。メンブランと導波管との分離は、導波管の光学伝達性を、最早や当初意図したようにには機能しなくなるまでに、徹底的に見えるような欠陥につながる。本発明で使用する好適なゲルは、多くのタイプの合成有機ポリマーに優れた密着性を示す。

下記の実施例は、本組成物の好適な具体例を開示するものであつて、従属するクレームに定義するように、発明の範囲を限定すると解釈すべきではない。全ての部及び%は、特にことわりない場合は、重量による。

#### 実施例1

#### サンプルの調整

プラチナ-含有触媒を除いて、後記する全成分を組合せ、均一な組成物が得られる迄混合して、硬化性組成物を調整した。プラチナ触媒を組成物にフレンドし、引抜いて水銀柱1cmの圧力下で20分間脱氣した。等量の16の組成物の各々を固

個の容器に移し、65.5℃で20分間硬化させた。周囲の温度にまで冷却後、後記の圧縮性と破裂抵抗性を評価した。

成分A<sup>1</sup>は、ジメチルビニルシロキシで末端プロトクされたポリジメチルシロキサンであつて、ゲル透過クロマトグラフィの測定で75099のピーク分子量種を示し、7.44の分散指数と25℃で約30pa'sの粘度を示した。

成分A<sup>2</sup>は、ジメチルビニルシロキシで末端プロトクされたポリジメチルシロキサンであつて、ゲル透過クロマトグラフィの測定で12554のピーク分子量種を示し、2.1の分散指数と25℃で約0.4pa'sの粘度を示した。

第3成分は、ジメチルビニルシロキシ末端のポリジメチルシロキサン(A<sup>3</sup>)中の樹脂状オルガノシロキサンコポリマーの35重量%溶液であつて、ゲル透过クロマトグラフィの測定で約31000のピーク分子量種、約3の分散指数と25℃で約2.1pa'sの粘度を示した。オルガノシロキサンコポリマーは、式

$(CH_2 - CH)(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 、 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ と $SiO_{4/2}$ の繰り返し単位を0.09:0.8:1.0のモル比で含み、米国特許第2676182号の記述のように調整した。このコポリマーは6.3重量%のジメチルビニルシロキシ基を含有していた。

成分④は、分子当たり平均13.3のジメチルシロキサン単位を含む、ジメチルハイドロジエンシロキシで末端プロトクされたポリジメチルシロキサンであつた。

前記成分のほかに、各組成物は平均62.5モル%のメチルハイドロジエンシロキサン単位と平均0.8重量%のシリコンー結合した水素原子を含む、0.42部のトリメチルシロキシで末端プロトクされたジメチルシロキサン/メチルハイドロジエンシロキサンコポリマー、0.17部の環状ポリメチルビニルシロキサン、及び液状のジメチルビニルシロキシで末端プロトクされたポリジメチルシロキサンで希釈したクロロプラチナ酸とジビニルテトラメチルジシロキサンの錯体(プラ

チナ含有量0.7重量%)を含有した。

調整した16組成物の各々の成分④～⑩の量と、各組成物中のシリコンー結合した水素原子とシリコン結合したビニルラジカルのモル比は、以下の表1に記載してある。また、表1には、成分④と、硬化組成物中の全ポリジメチルシロキサン[成分(A<sup>1</sup>)、(A<sup>2</sup>)と(A<sup>3</sup>)]の重量比も記載してある。硬化ゲルの圧縮性と針入抵抗性は表2に記載してある。全硬化ゲルは透明であつた。

#### 圧縮性試験

直径6.4mmで、厚み約1.6mmの硬化ゲルを実験室天秤の秤量台に置いて、圧縮性が測定された。直径1.59mmの、垂直方向に調節可能な球状基部を、下方に下ろし、天秤の重量の読みでサンプル上に0.3gの荷重をかけた。それから基部を0.23mm下げ、天秤の重量の読みをゲルサンプルを圧縮するに要する荷重として記録した。これらの読みは表2に表わした。

#### 針入抵抗試験

この試験に用いるゲルサンプルは、60cc容量

の円筒状容器に、54タの硬化性組成物を入れ、本実施例の先行セクションに記述したようにサンプルを硬化させて調整した。この試験は、ブレッシュジョンサイエンティフィック社製で直徑1.2mmの円筒状基部を備えた実験空型の針入度計(Penetrometer)を用いて行われた。基部の高さを調節し、サンプル表面に荷重がかからぬように、サンプルの表面に基部を静止させた。基部がサンプル表面に針入するまで、50または100g増分で荷重を基部の上に載せた。針入がおきた時の荷重の総量が、針入が観察される前の最高荷重と共に表2に記録されている。

表2

サンプル番号	圧縮性 (g/0.23mm圧縮)	針入抵抗性 (2針入前-針入後)
<u>発明</u>		
1	14.67	300-350
2	32.40	750-800
3	49.00	1300-1350
4	24.60	700-750
5	34.00	1150-1200
6	15.50	400-450
7	14.50	400-450
8	18.16	400-450
<u>比較サンプル</u>		
9	248.00	1550
11	120.00	1550
15	4.46	100-200

\* 表1の\*\*を参照。

硬化サンプルを、サンプルとほぼ同一の直径をした、0.4mm厚のポリウレタンフィルムの円形片で覆つた。被覆サンプルを、スコットモデルCR E-500の可動ビームに取付けられたロードセル直下の、本質的に水平な表面上に置いた。ロードセルは、垂直に向いた直径0.16cmの球状基部を備えていた。ロードセルの電気のアウトプットは、X-Yレコーダーに接続されており、セルにかかる負荷を可動ビームの移動による距離の関数としてプロットする。基部が試験サンプルに接触したことを確認するために、テスターの可動ビームが下げられ、レコーダーはセル上に5gの負荷を示した。この値は、ここでは、 $h_1$ とする。可動ビームは、1分間25cmの速度で $h_2$ の高さまで下げられ、レコーダーは25gの負荷を示した。その後に、ビームを、1分間50cmの速度で、最初の $h_1$ に上げた。ロードセル上の負荷が最初の5gに戻った速度が、サンプルが $h_1 - h_2$ に等しい、圧縮中の高さ損失の95~100%を回復し、基部によってかけられていた圧縮力が2

サンプル9と11は、本発明の好適な具体例として前述した圧縮性と針入抵抗性の限界値を超えていた。サンプル15は、本発明で使用される組成物から調整される好適なゲルよりは、可成り軟かかつた。

表1と2のデータは、圧縮性と針入抵抗性の広範囲のバリエーションを証明しており、本発明の範囲の組成物を用いて、シリコンー結合した水素原子とビニルラジカルのモル比及び/または樹脂状コポリマーの相対濃度を変えることによつて達成できるものである。

サンプル1、6、7、と8は、本発明の特に好適な具体例を説明するものであつて、前述の圧力感応性光学導波管デバイスの製造に適切である。

### 実施例2

この実施例は、本発明で使用する好適な硬化組成物に示される弾性を証明するものである。先行した実施例1のサンプル番号8で確認された組成物を円形のアルミニウム秤量皿中で硬化し、直径6.4cm、厚さ約1.6cmのサンプルを作つた。

秒以内に除かれたことを示した。

前述の弾性試験は、3回繰返し再現性を確かめた。

表 1

サンプル番号	A <sup>1</sup>	成分(部)			C	モル比 SiH/SiCH=CH <sub>2</sub>	Bの部数 100部の(A <sup>1</sup> +A <sup>2</sup> +A <sup>3</sup> )当り
		A <sup>2</sup>	B	A <sup>3</sup>			
<b>発明</b>							
1	48.8	6.5	10.1	18.9	15.0	2.61	13.6
2	28.0	27.3	10.1	18.9	15.0	1.93	13.6
3	38.4	6.5	13.8	25.6	15.0	2.14	19.6
4	38.4	16.9	10.1	18.9	15.0	2.17	13.6
5	30.6	9.1	14.7	27.3	17.6	2.31	21.9
6	41.0	9.1	11.1	20.5	17.6	2.71	15.7
7	30.6	19.5	11.1	20.5	17.6	2.35	15.7
8	35.0	8.5	12.9	24.1	19.0	2.69	19.1
<b>比較サンプル</b>							
9**	28.0	6.5	17.4	32.4	15.0	1.85	26.0
10*	28.0	6.5	10.1	18.9	35.8	5.99	18.9
11**	28.0	16.9	13.8	25.6	15.0	1.89	19.6
12*	28.0	6.5	13.8	25.6	25.4	3.54	23.0
13*	38.4	6.5	10.1	18.9	25.4	4.18	15.8
14*	28.0	16.9	10.1	18.9	25.4	3.62	15.8
15**	33.2	17.7	12.2	22.2	20.2	2.86	16.7
16*	30.6	9.1	11.1	20.5	28.0	4.27	18.4

\* サンプル10、12、13、14と16は硬化せず、その後の評価は省略した。

\*\*サンプル9、11と15は、本発明の範囲内であるが、好適な具体例としての物理特性を示さなかつた。